

有机蒙脱土协同卤锑阻燃剂阻燃 HDPE 研究

罗才贵¹, 童张法^{1*}, 尹作栋¹, 陆增梦², 覃善丽¹, 崔学民¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004;

2. 广西华锑科技有限公司, 广西阻燃工程技术研究中心, 广西 南宁 530007)

摘要:针对高密度聚乙烯(HDPE)的易燃性,以高密度聚乙烯与有机蒙脱土(OMMT)、卤锑阻燃剂(DBDPE/ Sb_2O_3)熔融共混制成 HDPE/有机蒙脱土阻燃复合材料,研究了有机蒙脱土(OMMT)与卤锑阻燃剂在复合材料中的阻燃协同性,并对复合材料进行了极限氧指数(LOI)、垂直燃烧等级(UL-94)、力学性能和热稳定性测试。结果表明:有机蒙脱土与卤锑阻燃剂对 HDPE 具有良好的阻燃协同作用。HDPE/OMMT 阻燃复合材料的 LOI 由纯 HDPE 的 19.6% 提高至 27.8%,垂直燃烧等级则由“完全燃烧”逐渐提高至 V-0 级,且燃烧时不产生熔滴,具有良好的成炭效应;其拉伸强度由 13.24 MPa 提高至 24.53 MPa,力学性能表现良好;其失重率由纯 HDPE 的 96.17% 降至 90.37%,热稳定性得到提高。HDPE/OMMT 阻燃复合材料也有类似情况,且其各项性能指标表现更好。

关键词:有机蒙脱土 卤锑阻燃剂 高密度聚乙烯 阻燃协同

中图分类号:TQ314.24⁺8 **文献标识码:**A

高密度聚乙烯(HDPE)是最重要的五大通用塑料之一,因其综合性能优良,原料来源丰富,成本较低而得到广泛应用,但 HDPE 属于易燃材料,其氧指数仅为 19 左右,必须提高其阻燃性才能安全使用^[1-2]。HDPE 的阻燃通常采用添加阻燃剂的方法,如添加卤系阻燃剂^[3]、氢氧化铝^[4]、氢氧化镁^[5]、水滑石^[6]、有机蒙脱土^[7]等,其中卤系阻燃剂因其添加量少、阻燃效果好而得到广泛应用。而卤锑阻燃剂 DBDPE/ Sb_2O_3 作为最为常用的阻燃剂用于改善塑料的阻燃性能,不仅赋予材料高效的阻燃性能,而且其在燃烧过程中不会产生有毒致癌物质^[3,8]。虽然卤锑阻燃剂能赋予复合材料以良好的阻燃性能,但复合材料的力学性能却有所下降,还存在熔滴严重的问题。

聚合物插层层状硅酸盐纳米复合材料是目前研究材料方面的热点之一,其中最有应用价值的层状硅酸盐是蒙脱土(MMT)^[9]。用有机正离子化合物将无机正离子交换出来后,就变成了疏水性的有机蒙脱土(OMMT),改性后聚合物分子易于进入层间^[10]。OMMT 较易通过熔融插层法制备插层型结构或剥离型结构复合材料^[11]。蒙脱土具有抑制滴落、促进成炭和阻隔作用等特点,但只添加蒙脱土的复合材料在氧指数和垂直燃烧实

验中的表现并不好。因此,有必要将有机蒙脱土和卤锑阻燃剂进行复配研究。

本实验将两种有机蒙脱土与卤锑阻燃剂进行复配,研究了蒙脱土与卤锑阻燃剂在 HDPE 中的阻燃协同性,并对制品的力学性能和热稳定性进行了测试。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

高密度聚乙烯(HDPE),中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司;十溴二苯乙烷(DBDPE),工业级,潍坊玉成化工有限公司;滑石粉(TP),工业级,广西渤海化工有限公司;三氧化二锑(Sb_2O_3),AR,广西华锑科技有限公司;DK-1 型(OMMT1)、DK-4 型(OMMT4)纳米有机蒙脱土,浙江丰虹新材料有限公司。另外,纳米有机蒙脱土的共同物性如下:蒙脱石质量分数 96%~98%,粒度 200 目,径厚比 200,表观密度 0.25~0.35 g/cm³,含湿量小于 3%;OMMT1 和 OMMT4 的最大区别为:X 射线衍射特征, $d_{001}(\text{DK-1}) =$

收稿日期:2012-10-13;修改稿收到日期:2012-12-24。

作者简介:罗才贵(1987-),硕士在读,主要从事高分子阻燃材料研究。E-mail:576811773@qq.com。

基金项目:广西理工科学实验中心重点项目(lgzz201108)。

*通信联系人,E-mail:zhftong@sina.com。

2.1 nm, $d_{001(DK-4)} = 3.8$ nm; 表面亲水性, DK-1 > DK-4。

1.2 主要仪器设备

SJSZ-10A 微型双锥双螺杆试验挤出机、SZ-15 微型注塑机, 武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司; XWW 系列万能试验机, 承德市金建检测仪器有限公司; CZF-5 水平垂直燃烧测定仪、JF-3 氧指数测定仪, 南京市江宁区分析仪器厂; HCT-1 微机差热天平, 北京恒久科学仪器厂。

1.3 试样制备

各试样分别称取 HDPE 100 g, TP 5 g, 阻燃剂和有机蒙脱土的配方则按表 1 进行称取, 如制备试样 B 时, 称取 DBDPE 18 g, Sb_2O_3 6 g, OMMT1 和 OMMT4 均不称取, 制备其他试样的原料同理称取。将上述各原料混合均匀, 采用熔融共混法在微型双锥双螺杆试验挤出机中于 150~160 °C 加工挤出, 将挤出的样品在微型注塑机中于 160~170 °C 注射成测试样条, 分别制得试样 A、B、C、D。

表 1 阻燃 HDPE 复合材料的配方

试样	质量配方			
	DBDPE/g	Sb_2O_3 /g	OMMT1/g	OMMT4/g
A	0	0	0	0
B	18	6	0	0
C ₁	18	6	2	0
C ₂	18	6	4	0
C ₃	18	6	6	0
C ₄	18	6	8	0
C ₅	18	6	10	0
D ₁	18	6	0	2
D ₂	18	6	0	4
D ₃	18	6	0	6
D ₄	18	6	0	8
D ₅	18	6	0	10

1.4 性能测试

氧指数根据 GB/T 2406—2009 测试;

垂直燃烧等级依据 GB/T 2408—2008 测试;

力学性能按 GB/T 16421—1996 进行, 拉伸速率为 50 mm/min;

热重分析: 称取质量为 5~8 mg 样品, 升温速率 10 °C/min, 氮气气氛, 流速 10 mL/min, 测试温度范围为 25~600 °C。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 对阻燃 HDPE 阻燃性能的影响

表 2 为 HDPE 复合材料的阻燃性能数据。从表 2 可以看出: 加入卤锑阻燃剂后, HDPE 的

极限氧指数 (LOI) 从 19% 最大升至 28.1%, UL-94 垂直燃烧等级从完全燃烧提高至 V-2 级, 说明加入卤锑阻燃剂后 HDPE 复合材料的阻燃性能有了明显提高。当加入 OMMT1 后, 随着 OMMT 份数的增大, 复合材料的氧指数从 27.2% 增大至 27.8%, 较之试样 B 的 28.1 有不同程度地下降, 但下降幅度并不大; UL-94 垂直燃烧等级则由试样 C₁ 的 V-1 级增大到试样 C₄、C₅ 的 V-0 级, 说明加入 OMMT1 后 HDPE 复合材料的阻燃性能都有不同程度的提高, 特别是 UL-94 垂直燃烧等级有较明显的提高, 同时复合材料燃烧时的滴落问题也得到了逐步的改善。当加入 OMMT4 后, 随着 OMMT 份数的增大, 复合材料的氧指数从 27.7% 增大至 28.0%; UL-94 垂直燃烧等级则由试样 D₁ 的 V-1 级增大到试样 D₃、D₄、D₅ 的 V-0 级, 同样, 复合材料燃烧时容易产生的滴落问题也逐步得到了有效控制。由上可知, 加入 OMMT 后, HDPE 复合材料的阻燃性能得到了有效提高, 同时其燃烧时的滴落问题也得到了有效解决。

表 2 HDPE 阻燃性能

试样	LOI, %	UL-94	燃烧现象
A	19.0	完全燃烧殆尽	严重滴落
B	28.1	V-2	严重滴落
C ₁	27.2	V-1	滴落
C ₂	27.6	V-1	少量滴落
C ₃	27.8	V-1	微滴落
C ₄	27.8	V-0	不滴落
C ₅	27.5	V-0	不滴落
D ₁	27.7	V-1	滴落
D ₂	27.8	V-1	少量滴落
D ₃	27.9	V-0	不滴落
D ₄	28.0	V-0	不滴落
D ₅	28.0	V-0	不滴落

上述原因如下: 1) 蒙脱土经过有机化改性处理后, 其层间距扩大, 有利于聚合物大分子的插入以及蒙脱土片层在聚合物中的分散。故大分子插层后, 一方面蒙脱土会对层间大分子产生一定的阻隔作用, 另一方面能够促使 HDPE/OMMT 复合材料燃烧表面形成炭层, 成炭能使可燃裂解产物避免转换成气体燃料, 从而抑制聚合物的燃烧。成炭过程往往伴随有水的生成, 可稀释气体燃料, 降低燃烧速率; 炭层本身可作为热传导的壁垒, 保护下层复合材料; 成炭过程通常是吸热反应, 有利于降低周围环境的温度。2) 蒙脱土对聚合物的阻隔作用和成炭效应也使复合材料燃烧时的滴落问

题得到有效解决。至于添加 OMMT4 的复合材料的阻燃性能优于添加 OMMT1 的材料,是因为片层间距上 OMMT4 要大于 OMMT1,导致表面亲水性上 OMMT4< OMMT1,从而 OMMT4 更利于 HDPE 大分子的插入以及其在 HDPE 中的分散。综上所述,OMMT 与卤锑阻燃剂在 HDPE 复合材料燃烧时有良好的阻燃协效作用。

2.2 OMMT 对阻燃 HDPE 力学性能的影响

表 3 为阻燃 HDPE 的力学性能测试结果。

表 3 HDPE 力学性能

试样	弹性模量/ MPa	拉伸强度/ MPa	悬臂梁冲击强度/ (J·m ⁻²)
A	649.81	13.24	5 574.86
B	735.23	14.35	2 339.10
C ₁	750.36	22.41	2 229.82
C ₂	769.34	23.14	2 267.55
C ₃	774.43	24.53	2 331.23
C ₄	761.61	23.36	2 307.17
C ₅	758.89	22.69	2 131.84
D ₁	854.23	23.86	2 073.95
D ₂	863.90	24.16	2 498.86
D ₃	868.64	25.68	2 503.34
D ₄	865.07	24.94	2 041.78
D ₅	862.02	24.45	1 674.33

从表 3 可以看出:卤锑阻燃剂起到了阻燃效果和填充作用,弹性模量和拉伸强度增加,悬臂梁冲击强度下降。当添加 OMMT1 后,随着其份数逐步增大,HDPE-卤锑阻燃剂-OMMT 复合材料的弹性模量、拉伸强度和悬臂梁冲击强度都呈现出先上升后下降的趋势。在 OMMT 的份数为 6 份时,C₃ 的弹性模量达到 774.43 MPa,大大高于试样 A 和试样 B;C₃ 的拉伸强度达到 24.51 MPa,亦远超试样 A 和试样 B;而试样 C₃ 的悬臂梁冲击强度为 2 331.23 J/m,与试样 B 相差无几。添加 OMMT4 的情况也类似,且整体效果比添加 OMMT1 的要好,表明 OMMT 起到既增强又增韧 HDPE 的作用。这是由于颗粒尺寸进入纳米级后,复合材料的结构发生了很大变化。随着纳米粒子粒径的变小,比表面积急剧增大,位于粒子表面的原子迅速增加,由于原子配位不足和具有高的表面能,使得纳米粒子表现出强烈的表面效应^[12],从而使其能与基体树脂发生强键合作用分子间的键合力提高。另一有关蒙脱土层间距之因前面已述。因此,只加入少量 OMMT 就能大幅提高复合材料的力学性能,但当 OMMT 含量达到或超过一定程度后,蒙脱土开始团聚,进而

导致材料的刚性、强度及韧性下降。

2.3 OMMT 对阻燃 HDPE 热稳定性的影响

试样的热失重数据见表 4。从表 4 可知:在热失重率为 10% 时,试样 A 的温度大于试样 B 的,而在热失重为 50% 时,则相反。这是因为:卤锑阻燃剂(DBDPE/Sb₂O₃)比 HDPE 更易分解,而产生的 SbX₃等能起到很好的阻燃作用,并且卤锑阻燃剂能很大温度范围内缓慢产生能起阻燃作用的卤锑化物,而 SbX₃能促进固相及液相的成炭反应,使试样 B 的失重率要低于试样 A 的,提高了试样 B 的热稳定性。另外,从表 4 也可以看出,试样 C₁~C₅ 的 T₁₀ 都低于试样 A,也低于试样 B(除 C₂ 外);但其 T₅₀ 要高于试样 A(除 C₂ 外),与试样 B 相差不多;其失重率较试样 A 的要低,与试样 B 的则大致相当。试样 D₁~D₅ 也有类似的情况。这说明,OMMT 与卤锑阻燃剂复配后,复合材料在温度更低的时候就分解,产生能起阻燃作用的三卤化锑或卤氧化锑,同时 OMMT 和三卤化锑都具有良好的成炭效应,从而减缓生成可燃气体的聚合物的热分解和氧化分解,且该炭层可阻止可燃气体进入火焰区,保护了下层的材料免遭破坏,故而提高了试样的热稳定性。

表 4 HDPE 热分解数据

试样	T ₁₀ /℃	T ₅₀ /℃	失重率, %
A	414.45	466.39	96.17
B	399.73	475.73	91.82
C ₁	363.49	462.36	93.71
C ₂	462.53	493.04	90.11
C ₃	355.10	471.49	93.65
C ₄	354.34	477.53	91.74
C ₅	357.81	474.77	90.37
D ₁	225.93	441.19	92.21
D ₂	451.35	491.37	91.02
D ₃	328.88	466.29	90.45
D ₄	320.62	472.32	92.14
D ₅	340.40	478.76	94.41

注: T₁₀ 为热失重 10% 时的温度; T₅₀ 为热失重 50% 时的温度。

3 结 论

针对单独添加卤锑阻燃剂时,HDPE 复合材料仍存在 UL-94 等级不高、严重熔滴等问题情况,本文将卤锑阻燃剂(DBDPE/Sb₂O₃)和有机蒙脱土(OMMT)复配,通过熔融共混法制备的阻燃 HDPE/OMMT 复合材料,与单独添加卤锑阻燃剂的复合材料相比,其氧指数最大能达到 28.0%, UL-94 等级达到 V-0 级,燃烧时不产生滴落现

象,燃烧后残炭明显增加,表明 OMMT 和 DBDPE/Sb₂O₃ 之间具有良好的阻燃协同作用。添加 OMMT 能降低阻燃剂对复合材料力学性能的影响,同时能提高复合材料的热稳定性。且添加 OMMT4 比添加 OMMT1 的整体效果要好。因此,利用有机蒙脱土和卤锑阻燃剂间的阻燃协同性,并通过适当比例地复配,以期开发出既高效阻燃又环保且综合性能优良的 HDPE/OMMT 复合材料,这具有十分重要的现实和环保意义。

参 考 文 献

- [1] 刘方,郑雪琴,董锐,等. 高密度聚乙烯阻燃性能的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(1): 18-20.
- [2] 刘方,范大和,丁成,等. 阻燃高密度聚乙烯的研制[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(10): 10-12.
- [3] 左建东,李荣勋,冯绍华,等. 十溴二苯乙烷协同三氧化二锑阻燃 PE 研究[J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(3): 32-34.
- [4] 樊晓娜,陈朝晖,林新花,等. Al(OH)₃/胺取代三嗪磷酸盐对 HDPE 阻燃性能的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39(2): 1-5.
- [5] 陈一,黄宇刚,李祥刚,等. 油酸钠表面改性纳米氢氧化镁阻燃 HDPE[J]. 塑料, 2010, 39(1): 80-82.
- [6] 张凯,秦军,谢普,等. 水滑石对 IFR/HDPE 复合材料的协效作用[J]. 塑料科技, 2010, 38(10): 50-54.
- [7] Haurie L., Fernandez A, Velasco J, et al. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures[J]. Polym Degrad Stab, 2007, 92(6): 1082-1087.
- [8] Chen X. S., Yu Z. Z, Liu W., et al. Synergistic effect of decabromodiphenyl ethane and montmorillonite on flame retardancy of polypropylene[J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94(9): 1520-1525.
- [9] 刘石刚,肖澄月,张静,等. OMMT 共混改性 HDPE/MH 无卤阻燃体系研究[J]. 包装学报, 2010, 3(1): 57-61.
- [10] 蔡洪光,张春雨,李海东,等. 聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料结构与力学性能的研究[J]. 塑料科技, 2006, 34(1): 9-11.
- [11] 马思远,杨伟,蒋舒,等. 尼龙 6/有机蒙脱土阻燃复合材料的结构域性能[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 25-28.
- [12] 孙载坚. 塑料增韧[M]. 北京:化学工业出版社, 1992: 210.

STUDY ON THE FLAME RETARDING SYNERGISM OF ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILLONITE WITH DBDPE/ Sb₂O₃ IN HDPE

Luo Caigui¹, Tong Zhangfa¹, Yin Zuodong¹, Lu Zengmeng², Qin Shanli¹, Cui Xuemin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resources Processing and Process Intensification Technology,

Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

2. China Antimony Technology Co., Ltd., Guangxi Flame Retardant Additives Engineering Research Center, Nanning 530007, Guangxi, China)

Abstract: Seeing that the high density polyethylene (HDPE) is inflammable, flame retardant composites of high density polyethylene and organically modified montmorillonite (OMMT) were prepared by means of direct melt-blending technique for HDPE, OMMT and halogen-antimony flame retardant (HAFR)-DBDPE/Sb₂O₃. The flame-retardant synergism of OMMT with HAFR in HDPE/OMMT composites was studied by means of limiting oxygen index (LOI), vertical burning grade (UL-94), the mechanical property and the thermal stability tests. The results showed that the synergistic flame retardant effect of OMMT and HAFR was satisfactory. The LOI of flame-retardant HDPE/OMMT composite material increased from 19.6% of pure HDPE to 27.8%, the vertical flammability level gradually raised from "complete combustion" to level V-0, and combustion droplet was not produced with a good char formation effect. Tensile strength increased from 13.24 MPa to 24.53 MPa, which testified that the material had good mechanical properties. Weight loss rate decreased from 96.17% of pure HDPE to 90.37%, which indicated that the thermal stability was improved compared with pure

还原橙 RT 合成工艺优化

田 华

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

摘要:以邻二氯苯为溶剂, 1,5-二(*N*-萘醌基)氨基萘醌(以下简称萘醌亚胺)为原料, 合成了还原染料还原橙 RT。优化条件为: 反应温度为 160 °C, 保温 3 h, $n(\text{四氯化钛}):n(\text{萘醌亚胺})=1.8:1$, 在此条件下, 收率达到 82.1%, 采用红外光谱进行分析和结构表征, 目标产物的色光和相对强度符合标准要求。

关键词:还原染料 还原橙 RT 合成 优化

中图分类号: TQ244.6⁺3 **文献标识码:** A

还原橙 RT 是还原染料的重要品种之一, 生产和销售规模都在不断增大^[1], 年市场需求总量约 1.2 kt。我国的生产厂家主要集中在江苏^[3]。开达精细化工有限公司采用传统工艺合成还原橙 RT, 即以固相进行缩合反应制得原染料粗品, 然后再经过水煮、干燥、固相闭环、离析、二次离析、氧化和酸化等步骤而得到还原橙 RT 原染料, 产率为 50%~60%。这种传统工艺的成本较高、收率低、污染重, 同时产品的环保性能较差, 不符合国家环保要求。笔者对老工艺进行优化, 以邻二氯苯为溶剂, 并对反应时间、反应温度、原料配比和溶剂进行了改进, 使收率比原工艺提高了 20% 以上, 找到了既经济又环保的工艺路线^[5]。

1 实验部分

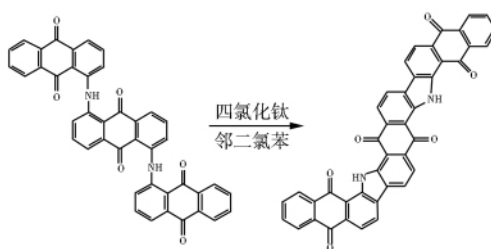
1.1 主要仪器及试剂

红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。

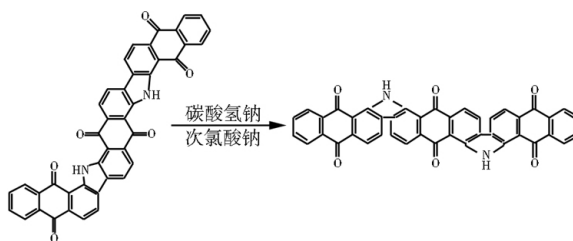
邻二氯苯, 徐州科翔化学试剂有限公司; 四氯化钛, 西陇化工股份有限公司; 扩散剂[亚甲基双(甲基萘磺酸钠)], 简称 MF, 泰兴市恒源化学厂; 萘醌亚胺, 纯度 $\geq 70\%$, 徐州开达精细化工有限公司。

1.2 反应机理

1) 闭环



2) 合成



1.3 实验方法

1.3.1 闭环物的生成

在有电动搅拌、温度计、回流冷凝管和恒压滴

收稿日期: 2012-02-16; 修改稿收到日期: 2012-11-10。

作者简介: 田 华(1964-), 女, 副教授, 主要从事精细化工专业教学和科研工作。

HDPE. Flame-retardant HDPE/OMM4 composite materials also have a similar situation, and its performances are better.

Key words: organically modified montmorillonite; halogen-antimony flame retardant; high density polyethylene; synergistic flame retardant effect